

Соловьев Олег Валерьевич

**ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В
СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ $4f^{n-1}5d$
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ**

01.04.02 – Теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре теоретической физики Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Малкин Борис Залманович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Никифоров Анатолий Елиферьевич
(Уральский госуниверситет им. А.М. Горького)

доктор физико-математических наук,
профессор Садыков Эдгар Камилович

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт им.
Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится 24 декабря 2009 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д.212.081.15 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан 20 ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д. ф.-м. н., профессор

Еремин М. В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Спектроскопия смешанных электронных конфигураций $4f^{n-1}5d$ начала складываться в середине XX-го века, что явилось естественным этапом в развитии спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами. Большая часть термов смешанных $4f^{n-1}5d$ конфигураций может наблюдаться лишь в ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областях спектра, где число прозрачных основ ограничено, что обуславливает экспериментальные трудности изучения смешанных конфигураций. Интерпретация оптических $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектров осложняется тем, что большая часть интенсивности приходится на электронно-колебательные полосы, как следствие взаимодействия $5d$ электрона с колебаниями решетки.

В настоящее время проявляется значительный интерес к твердотельным материалам с оптической активностью в УФ и ВУФ областях спектра, связанный с тремя важными применениями, ставшими особенно актуальными в последние годы: лазеры УФ и ВУФ диапазона, быстрые сцинтилляторы, люминофоры. Получены экспериментальные данные по $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектрам поглощения и люминесценции для большинства РЗ ионов в различных кристаллических решетках (см., например, [1]). Предложен метод расчета, позволяющий успешно воспроизводить энергии и интенсивности $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов в примесных двух- и трехвалентных РЗ ионах [2,3].

Моделирование электронно-колебательных полос в $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектрах в литературе по существу не проводилось, полосы аппроксимировались гауссовыми кривыми с произвольно варьируемыми характеристиками [1,3]. В настоящем исследовании была поставлена задача восполнить указанный пробел.

Сравнение результатов вычислений $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектров РЗ ионов с данными измерений стимулировало постановку еще одной задачи: получить

формулы, позволяющие вычислять электронно-колебательные полосы в спектрах поглощения и люминесценции примесных центров в кристаллах при нарушении «кондоновского» приближения.

Цели работы:

- получить аналитические выражения для формы электронно-колебательных полос в оптических спектрах примесных центров в кристаллах при низких температурах в случае нарушения «кондоновского» приближения;
- разработать методику вычисления электронно-колебательных полос в оптических спектрах межконфигурационных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов в примесных РЗ ионах, внедренных в диэлектрический кристалл;
- выполнить расчеты электронно-колебательных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектров кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ и выяснить основные механизмы формирования этих спектров из сопоставления результатов вычислений с данными измерений.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. В работе впервые получены аналитические выражения для форм-функций поглощения и люминесценции оптических центров в кристаллах при нулевой температуре в случае нарушения «кондоновского» приближения.
2. Доказано свойство: если оптический переход запрещен в «кондоновском» приближении по симметрии, то «некондоновские» форм-функции поглощения и люминесценции зеркально симметричны, и в них отсутствуют бесфононные линии.
3. Разработана методика вычисления электронно-колебательных полос в оптических спектрах межконфигурационных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов в примесных РЗ ионах, основанная на использовании реального спектра колебаний кристаллической решетки и модели обменных зарядов.
4. Впервые выполнен расчет тонкой структуры спектров поглощения (возбуждения) и люминесценции, обусловленных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходами ионов Ce^{3+} и Lu^{3+} в кристалле LiYF_4 , иона Tm^{2+} в кристалле CaF_2 . Получено

объяснение того, что в спектре поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ бесфононная линия наблюдается только в полосе, отвечающей переходу на основной $5d$ уровень: этот переход имеет наименьший параметр Хуана-Рис среди всех $4f-5d$ переходов в ионе Ce^{3+} . Получено объяснение того, что в измеренных спектрах возбуждения и люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$ на переходах с участием нижних состояний возбужденной конфигурации иона Lu^{3+} отсутствуют бесфононные линии: показано, что эти переходы запрещены по симметрии, так что бесфононные линии в спектрах отсутствуют в согласии с положением 2.

Научная и практическая значимость работы. Построенная теория электронно-колебательных оптических спектров примесных центров при нарушении «кондоновского» приближения и разработанная методика расчета электронно-колебательных полос в оптических спектрах межконфигурационных $4f^n-4f^{n-1}5d$ переходов в примесных РЗ ионах открывают возможность корректной интерпретации $4f^n-4f^{n-1}5d$ спектров РЗ ионов, необходимой для прогнозирования характеристик перспективных лазеров и сцинтилляторов в ВУФ области спектра электромагнитного излучения. Основные результаты работы были получены при выполнении проектов РНП 2.1.1.7348 и 2.1.1/2985 Министерства образования и науки Российской Федерации и 09-02-00930 РФФИ.

Личный вклад автора. Автору принадлежит вывод аналитических выражений для производящих функций и форм-функций поглощения и люминесценции оптических центров в кристаллах при нулевой температуре в случае нарушения «кондоновского» приближения, а также их теоретико-групповой анализ, включая формулировку условий наблюдения в спектре бесфононной линии. Автору принадлежат все результаты расчетов, изложенные в диссертации, за следующими исключениями: расчет полного закона дисперсии фононов и функций Грина кристаллической решетки LiYF_4 проведен Сайкиным С.К.; расчет уровней энергии и волновых функций иона Tm^{2+}

проведен автором с использованием компьютерной программы, написанной Малышевым А.Ю.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в докладах на международной конференции «Фундаментальные проблемы физики», Казань, 2005; международной конференции «Symposium on the Jahn-Teller effect», Триест, Италия, 28-31.08.2006; итоговых конференциях по научно-исследовательской деятельности Казанского государственного университета за 2006 и 2007 гг.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях (в том числе в журналах Physical Review B, Journal of Luminescence, Journal of Molecular Structure) и 2 тезисах конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений А и Б, списка работ автора по теме диссертации, списка цитируемой литературы, включающего 56 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 32 рисунка и 7 таблиц.

Основное содержание диссертации

Во **введении** обосновываются актуальность диссертационной работы, ее научная и практическая значимость, формулируются цели исследования и положения, выносимые на защиту.

В обзорной **первой** главе описывается принятая в диссертации модель примесно-колебательной системы, излагаются основы теории электронно-колебательных оптических спектров примесных центров [4].

Рассматриваемый гамильтониан примесно-колебательной системы представляет собой сумму трех слагаемых: гамильтониана H_e оптических электронов примесного парамагнитного центра, включающего энергию взаимодействия электронов со статическим кристаллическим полем; гамильтониана H_{vib} колебательной подсистемы в гармоническом приближении (совокупность нормальных координат будем обозначать q); гамильтониана

H_{int} электронно-колебательного взаимодействия, линейного по нормальным координатам колебательной подсистемы. Собственные значения E_n^0 и собственные функции $|n^0\rangle$ гамильтониана H_e считаются известными. Используется адиабатическое приближение; для вырожденных электронных состояний учитывается взаимодействие только с колебаниями, операторы взаимодействия с которыми имеют на этих состояниях нулевые матрицы либо матрицы, пропорциональные единичной. Частотный эффект не учитывается.

Рассматривается поглощение и излучение света примесно-колебательной системой на переходе между электронными состояниями $a \leftrightarrow b$. С точностью до множителей, медленно меняющихся с частотой света Ω , зависимость интенсивности поглощения (люминесценции) от Ω определяется форм-функцией [4], представляющей собой линейную комбинацию сил линий переходов между состояниями примесно-колебательной системы. Электронно-колебательным взаимодействием в нижнем по энергии состоянии a пренебрегается (это приближение с хорошей точностью выполняется в случае межконфигурационных переходов $4f^n - 4f^{n-1}5d$). Уравнение для электронной подсистемы решается в первом порядке по возмущению – гамильтониану H_{int} . Динамическое возмущение $\langle b^0 | H_{int} | b^0 \rangle$ энергии электронного состояния b обозначим $\delta E_b(q)$. В «кондоновском» приближении рассматривается статическая электронная волновая функция состояния b , например, $|b\rangle = |b^0\rangle$. Тогда «кондоновская» производящая функция оптического перехода [4], представляющая собой преобразование Фурье форм-функции, может быть записана в виде

$$I_{(lum)}^{cond (abs)}(t) = |d_{ab}^0|^2 I_{(lum)}^0 (abs)(t), \quad (1)$$

где d – проекция электрического дипольного момента примесного центра на направление поляризации фотона (приводимые ниже выражения можно легко обобщить на случай мультипольного излучения), $d_{ab}^0 = \langle a^0 | d | b^0 \rangle$, и

нормированная «кондоновская» производящая функция $I_{(lum)}^{0(abs)}(t)$ есть

$$I_{(lum)}^{0(abs)}(t) = \exp\left(i\Omega_{ba}t + \int M_b(\omega)(\exp(\pm i\omega t) - 1)d\omega\right), \quad (2)$$

$$M_b(\omega) = \frac{1}{\pi\hbar\omega^2} \text{Im} G_{\delta E_b(q), \delta E_b(q)}^a(\omega). \quad (3)$$

Величина $\Omega_{ba} = (E_b^0 - E_a^0)/\hbar - \int M_b(\omega)\omega d\omega$ есть частота бесфононного перехода.

Здесь и далее верхние знаки берутся для поглощения, нижние – для люминесценции. Интегралы от распределений частоты берутся в пределах от нуля до $+\infty$ (при необходимости можно расширить области определения подынтегральных распределений частоты, продолжая их нулевой функцией), знак мнимой части следует относить к опережающей функции Грина для операторов нормальных координат колебательной подсистемы, матричные элементы электронных операторов выносятся за знак мнимой части.

Для записи форм-функций в диссертации используется формализм операторов свертки. Для функции $\xi(x)$, определенной при положительных значениях аргумента, введем операторы ρ_ξ^+ и ρ_ξ^- , которые при действии на произвольную функцию $\mathcal{G}(y)$ дают ее свертки с $\xi(x)$:

$$\rho_\xi^\pm [\mathcal{G}(y)] = \int_0^{+\infty} \xi(x)\mathcal{G}(y \pm x)dx. \text{ По определению будем считать, что } \rho_\xi^{\pm*} = \rho_{\xi*}^\pm.$$

Тогда можно записать формулу для нормированных «кондоновских» форм-функций поглощения и люминесценции [4] в следующем виде

$$F_{(lum)}^{0(abs)}(\Omega) = 2\pi \exp\left(-\int M_b(\omega)d\omega\right) \exp\left(\rho_{M_b}^\mp\right) [\delta(\Omega - \Omega_{ba})]. \quad (4)$$

Величина $\int M_b(\omega)d\omega$ есть параметр Хуана-Рис перехода. В «кондоновском» приближении форм-функции поглощения и люминесценции зеркально симметричны относительно частоты бесфононного перехода Ω_{ba} .

Если интенсивность перехода $a \leftrightarrow b$ в «кондоновском» приближении мала ($|d_{ab}^0| \approx 0$), то «кондоновское» приближение неприменимо, и необходимо рассматривать динамическую волновую функцию электронного состояния b . Введем динамическое возмущение волновой функции состояния b

$$|\delta b(q)\rangle = \sum_{c \neq b} \frac{\langle c^0 | H_{int} | b^0 \rangle}{E_b^0 - E_c^0} |c^0\rangle. \quad (5)$$

Производящие функции и форм-функции для этого случая маркируем индексом 1. В работе [4] приведены 0-й и 1-й моменты $F_{ab}^{1(abs)}(\Omega)$ и $F_{ba}^{1(lum)}(\Omega)$; показано, что нарушается зеркальная симметрии полос поглощения и люминесценции.

Во **второй** главе строится теория электронно-колебательных оптических спектров примесных центров при нарушении «кондоновского» приближения и предлагается методика полуфеноменологического микроскопического расчета электронно-колебательных полос в оптических спектрах межконфигурационных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов в примесных РЗ ионах, внедренных в диэлектрический кристалл.

Обозначим $\delta d_{ab}(q) = \langle a^0 | d | \delta b(q) \rangle$. Введем распределения

$$\varphi_{ab}(\omega) = \frac{1}{\pi\omega} \text{Im} G_{\delta d_{ab}(q), \delta E_b(q)}^a(\omega), \quad f_{ab}(\omega) = \frac{\hbar}{\pi} \text{Im} G_{\delta d_{ab}(q), \delta d_{ab}(q)^*}^a(\omega). \quad (6)$$

Полученные в диссертации выражения для «некондоновских» производящих функций поглощения $I_{ab}^{1(abs)}(t)$ и люминесценции $I_{ba}^{1(lum)}(t)$ могут быть записаны в виде

$$I_{(lum)}^{1(abs)}(t) = I_{(lum)}^{0(abs)}(t) \cdot \left[\left(d_{ab}^0 - \int \varphi_{ab}(\omega) d\omega \pm \int \varphi_{ab}(\omega) \exp(\pm i\omega t) d\omega \right) \cdot \right. \\ \left. \left(d_{ab}^{0*} - \int \varphi_{ab}(\omega)^* d\omega \pm \int \varphi_{ab}(\omega)^* \exp(\pm i\omega t) d\omega \right) + \int f_{ab}(\omega) \exp(\pm i\omega t) d\omega \right], \quad (7)$$

а выражения для соответствующих форм-функций – в виде

$$F_{(lum)}^{1(abs)}(\Omega) = \left(\left| d_{ab}^0 - \int \varphi_{ab}(\omega) d\omega \pm \rho_{\varphi_{ab}}^\mp \right|^2 + \rho_{f_{ab}}^\mp \right) [F_{(lum)}^{0(abs)}(\Omega)]. \quad (8)$$

Асимметрия поглощения и люминесценции заключается в смене знака перед оператором $\rho_{\varphi_{ab}}^{\mp}$. Форма «некондоновской» полосы оказывается зависящей от основного электронного состояния a , несмотря на то, что взаимодействие с колебаниями в состоянии a не учитывается. «Кондоновская» форм-функция перехода входит в (8) с весом $\left|d_{ab}^0 - \int \varphi_{ab}(\omega)d\omega\right|^2$. Это единственное слагаемое (8), в котором сохраняется бесфононная линия. В прочих слагаемых бесфононная линия сворачивается со спектральными распределениями $f_{ab}(\omega)$ и $\varphi_{ab}(\omega)$ (от свертки с бесфононной линией в основном появляется колебательная структура, отличающая форму этих слагаемых от гауссовой). Единственное слагаемое в (8), содержащее распределение $f_{ab}(\omega)$, симметрично входит в спектры поглощения и люминесценции.

Выделим симметризованные смещения атомов кристаллической решетки, преобразующиеся по неприводимым представлениям точечной группы симметрии гамильтониана H_e . Рассмотрим распределение $\varphi_{ab}(\omega)$ (6). Ввиду адиабатического приближения, оператор $\delta E_b(q)$ содержит только полносимметричные смещения решетки. В силу диагональности мнимых частей кристаллических функций Грина по индексам неприводимых представлений оператор $\delta d_{ab}(q)$ также содержит только полносимметричные смещения решетки. Следовательно, сумма по состояниям c в (5) ограничена состояниями той же симметрии, что и состояние b . Для перехода $a \leftrightarrow b$, запрещенного в «кондоновском» приближении по симметрии, получим $d_{ab}^0 = 0$, $\varphi_{ab}(\omega) = 0$, так что (8) сведется к $F_{(lum)}^{1(abs)}(\Omega) = \rho_{f_{ab}}^{\mp} [F_{(lum)}^{0(abs)}(\Omega)]$. Отсюда следует, что «некондоновские» форм-функции поглощения и люминесценции запрещенного по симметрии перехода зеркально симметричны, и в них отсутствуют бесфононные линии (это свойство может служить качественным критерием для интерпретации экспериментальных данных). Разрешается такой

переход взаимодействием с неполносимметричными адиабатическими колебаниями решетки.

Перечислим основные этапы предлагаемой методики расчета $4f^n - 4f^{n-1}5d$ спектров примесных РЗ ионов, внедренных в диэлектрический кристалл. Энергетический спектр конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}5d$ – совокупность величин E_n^0 и $|n^0\rangle$ – вычисляется с использованием численной диагонализации матрицы эффективного параметризованного гамильтониана примесного иона H_e , включающего электростатическое взаимодействие между электронами, спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие электронов с кристаллическим полем решетки. Параметры H_e варьируются с целью согласования с экспериментальными данными, либо используются значения, приведенные в литературе. Параметры кристаллического поля и параметры электронно-колебательного взаимодействия для $5d$ электрона вычисляются согласованно с использованием модели обменных зарядов [5]. Используется «кластерное» приближение, учитывается только модуляция действующего на $5d$ электрон кристаллического поля колебаниями ближайших соседей примесного центра. Вычисляются полный закон дисперсии возбуждений невозмущенной кристаллической решетки и мнимые части решеточных функций Грина. Вычисляемые по формулам (4) и (8) огибающие оптических спектров сворачиваются с распределениями Лоренца и Гаусса для учета, соответственно, однородного и неоднородного уширения.

В **третьей** главе проводится расчет оптических $4f - 5d$ спектров кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Примесные трехвалентные РЗ ионы замещают в кристалле LiYF_4 ионы Y^{3+} в узлах с симметрией S_4 . Возбужденная электронная конфигурация иона $\text{Ce}^{3+} 5d$ в кристаллическом поле с симметрией S_4 расщепляется на пять крамеровских дублетов, переходам на которые из основного $4f$ уровня отвечают пять полос в спектре $4f \rightarrow 5d$ поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ [3]. Вычислены следующие значения параметров Хуана-

Рис для этих переходов: 2.92, 17.4, 5.98, 5.97 и 16.44, в порядке возрастания энергии. Таким образом, в диссертации получено объяснение экспериментально наблюдаемого факта – только в спектре перехода на основной $5d$ уровень с относительно слабым электрон-фононным взаимодействием наблюдается тонкая структура [3]. На рис. 1 сравниваются результаты расчета спектра этого перехода и соответствующая полоса измеренного в работе [6] спектра $4f - 5d$ возбуждения кристалла $\text{LiGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (0.05%), обладающего той же структурой, что и кристалл $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. Для основного $5d$ уровня иона Ce^{3+} адиабатическое приближение выполняется с высокой точностью, и результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментом. На рис. 2 сравниваются вычисленный в диссертации и измеренный в работе [7] спектры $5d \rightarrow 4f$ люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$. На рисунке обозначены идентифицированные пики эксперимен-

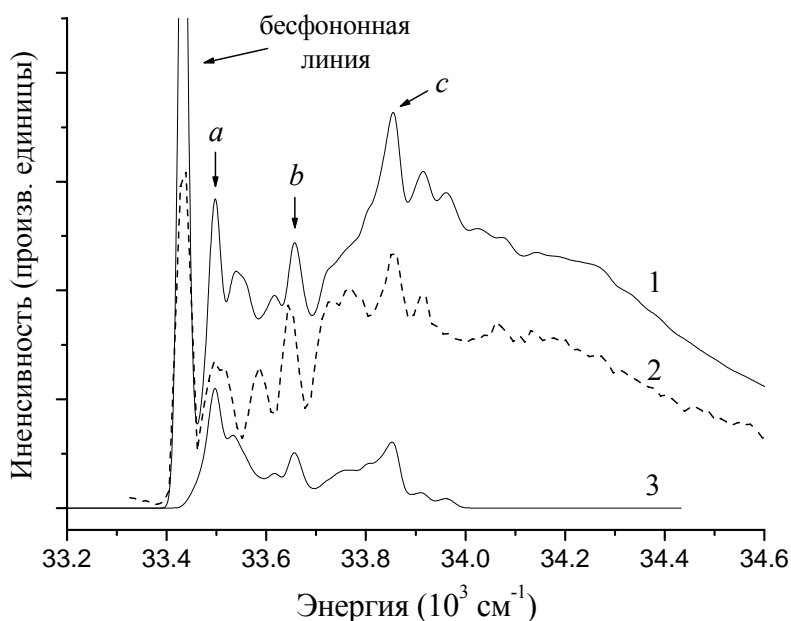


Рис. 1. Вычисленный спектр $4f \rightarrow 5d$ поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, отвечающий переходу на основной $5d$ уровень иона Ce^{3+} , при нулевой температуре (1). Однофононная составляющая вычисленного спектра с уменьшенной в 2.5 раза интенсивностью (3). Спектр $4f - 5d$ возбуждения кристалла $\text{LiGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (0.05%) при температуре 10 K [6] (2, сдвинут по оси абсцисс). Стрелками показаны три наиболее интенсивных максимума в колебательной структуре полосы.

тального спектра люминесценции. Символами «*a*, *b*, *c*» на рис. 2 отмечены максимумы колебательной структуры полос (ср. рис. 1). Три интенсивных пика экспериментального спектра не объясняются колебательной структурой полос и, следовательно, обусловлены бесфононными переходами на подуровни конфигурации $4f$. Бесфононные линии на рис. 2 обозначены «*ZPL i*», где *i* – номер $4f$ уровня в порядке возрастания энергии. Таким образом, в диссертации определены энергии трех возбужденных уровней локализованного на ионе Ce^{3+} $4f$ электрона (514, 2222 и 2320 см^{-1}), которые уточняют значения, приведенные в [7].

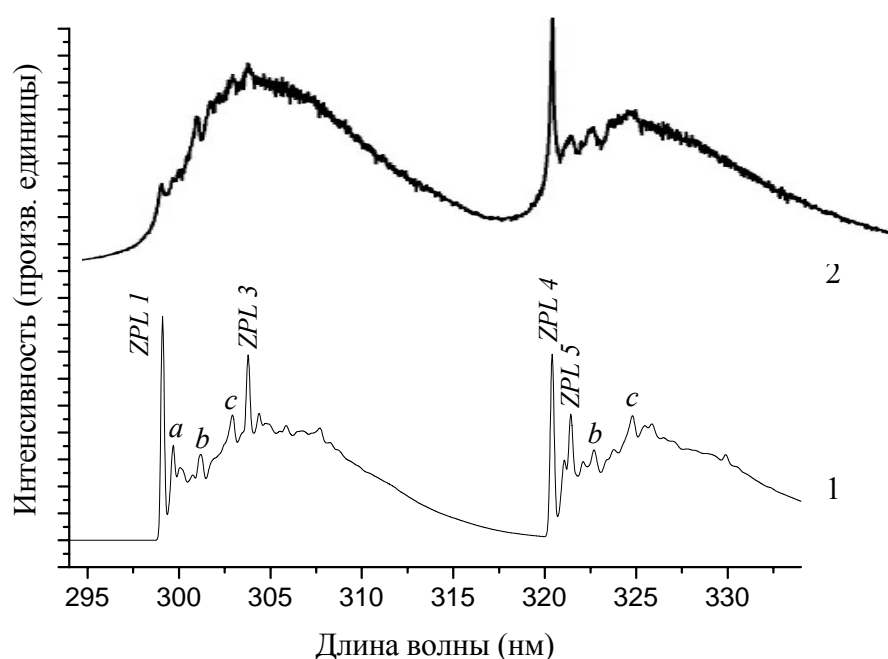


Рис. 2. Вычисленный при нулевой температуре (1) и измеренный при температуре 10 К [7] (2) спектры $5d \rightarrow 4f$ люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (1%).

В четвертой главе проводится расчет оптических $4f^{14} - 4f^{13}5d$ спектров кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$. В диссертации дается объяснение отсутствию бесфононных линий в измеренных спектрах возбуждения и люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$ [6], обусловленных переходами между основным электронным состоянием $4f^{14}$ иона Lu^{3+} и нижними состояниями возбужденной конфигурации $4f^{13}5d$ (вычисленные в диссертации и

измеренные [6] спектры сравниваются на рис. 3). Как следует из проведенных вычислений, эти переходы запрещены по симметрии, так что в соответствующих электронно-колебательных спектрах бесфононные линии должны отсутствовать по доказанному во второй главе свойству. Из развитой во второй главе теории также следует, что спектры поглощения и люминесценции в данном случае должны быть симметричными. Измеренные в работе [6] спектры возбуждения и люминесценции не являются симметричными. Следует, однако, отметить, что спектры поглощения и возбуждения могут различаться.

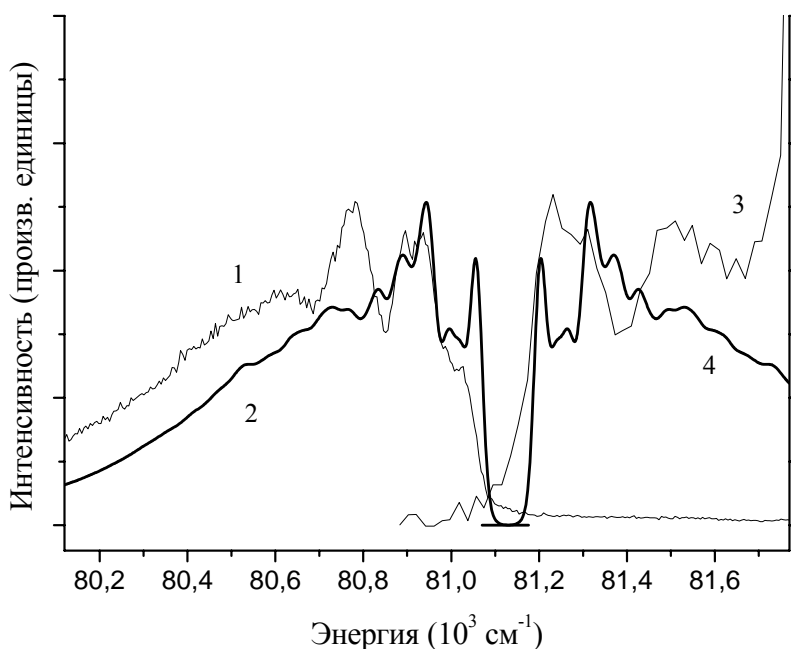


Рис. 3. 1 и 2 – измеренный при температуре 8 К [6] и вычисленный при нулевой температуре спектры $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$. 3 и 4 – фрагменты измеренного при температуре 12 К [6] и вычисленного при нулевой температуре спектров $4f^{14} - 4f^{13}5d$ возбуждения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$, отвечающие запрещенным переходам.

В **пятой** главе проводится расчет оптических $4f^{13} - 4f^{12}5d$ спектров кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$. Ионы Tm^{2+} замещают в кристалле CaF_2 ионы Ca^{2+} в узлах с симметрией O_h . Показано, что измеренный в диапазоне $14000 - 34000 \text{ см}^{-1}$ спектр поглощения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ [8] обусловлен переходами на $4f^{12}5d$

состояния, происходящие в основном от e_g терма $5d$ электрона; параметры Хуана-Рис этих переходов принимают значения порядка 1.

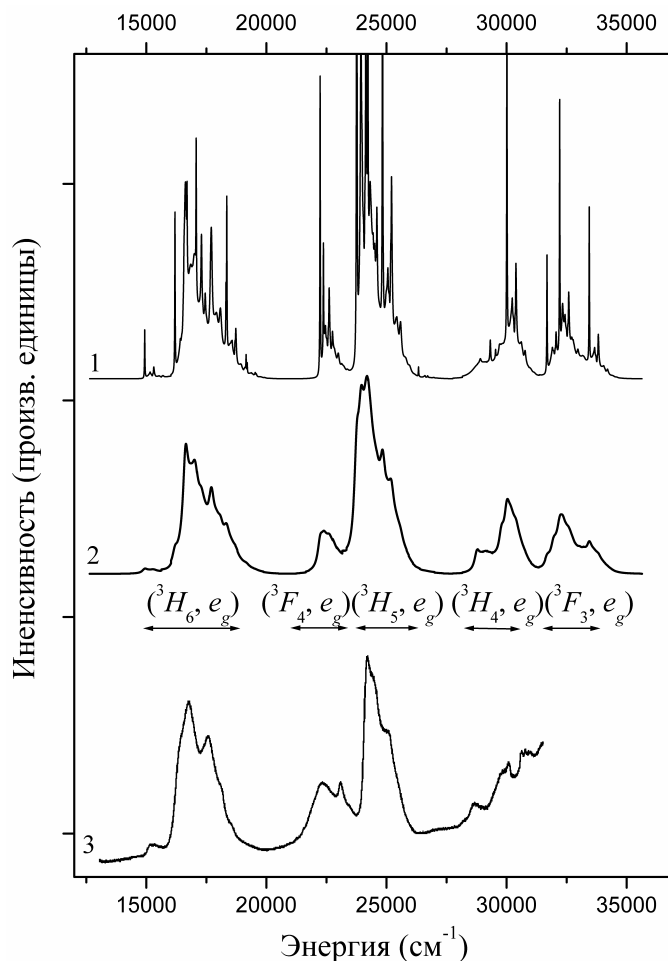


Рис. 4. Спектры $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}5d$ поглощения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$: вычисленные при нулевой температуре (1 – вычисленные релаксационные ширины, 2 – релаксационная ширина положена равной 250 cm^{-1}) и измеренный (3) при температуре 10 K [8].

Для согласования вычисленного в диссертации и измеренного в работе [8] спектров $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}5d$ поглощения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ требуется свернуть вычисленную огибающую полосы поглощения с распределением Лоренца шириной порядка 250 cm^{-1} – см. рис. 4. Вычисленные в диссертации значения релаксационных ширин, пропорциональные вероятностям однофононных безызлучательных переходов [5] из состояний возбужденной конфигурации на нижележащие уровни, оказались в среднем значительно меньше 250 cm^{-1} , что указывает на необходимость учета многофононной релаксации и взаимодействия с неадиабатическими колебаниями для

согласования с данными измерений. Полосам в измеренном спектре поглощения поставлены в соответствие термы ($^{2S+1}L_J, e_g$), где $^{2S+1}L_J$ – термы конфигурации $4f^{12}$ (см. рис. 4).

Переходы между основным уровнем конфигурации $4f^{13}$ иона Tm^{2+} и нижними уровнями конфигурации $4f^{12}5d$ запрещены по спину и имеют малую интенсивность. Вычисленная по формуле (8) огибающая оптического спектра на этих переходах имеет форму, близкую к «кондоновской». На рис. 5 сравниваются измеренный в [8] и вычисленный в диссертации спектры $4f^{12}5d \rightarrow 4f^{13}$ люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$. Наблюдаемая в спектре люминесценции [8] колебательная полоса отвечает переходу с рождением одного фонона.

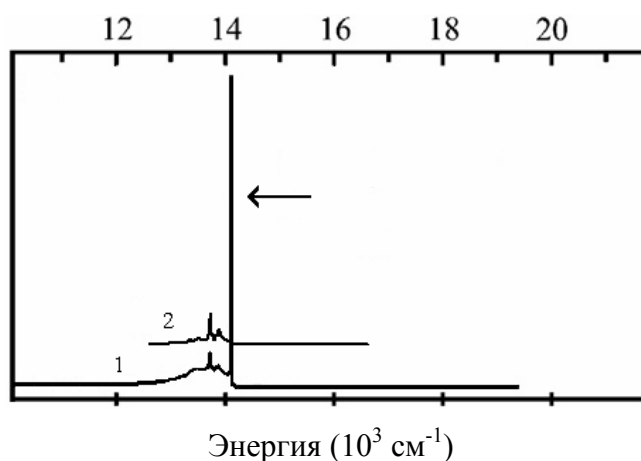


Рис. 5. Спектры $4f^{12}5d \rightarrow 4f^{13}$ люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$, измеренный (1) при температуре 10 К [8] и вычисленный (2) при нулевой температуре. Спектры разнесены по оси ординат. Стрелкой указан уровень вычисленной бесфононной линии.

Основные результаты работы

1. Получены аналитические выражения для форм-функций поглощения и люминесценции оптических центров в кристаллах при нулевой температуре в случае нарушения «кондоновского» приближения.
2. Доказано свойство: если оптический переход запрещен в «кондоновском» приближении по симметрии, то «некондоновские» форм-функции

поглощения и люминесценции зеркально симметричны, и в них отсутствуют бесфононные линии.

3. Разработана методика вычисления электронно-колебательных полос в оптических спектрах межконфигурационных $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов в примесных РЗ ионах. Впервые проведен микроскопический расчет электронно-колебательных оптических спектров $4f^n - 4f^{n-1}5d$ переходов на примере кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$. Результаты выполненных расчетов оптических спектров хорошо согласуются с данными измерений. Полученные из сравнения с экспериментом значения феноменологических параметров модели обменных зарядов различаются для трех исследованных кристаллов лишь незначительно.
4. Получено объяснение того, что в спектре поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ бесфононная линия наблюдается только в полосе, отвечающей переходу на основной $5d$ уровень. Вычислениями воспроизведены колебательные максимумы указанной полосы. На основе интерпретации тонкой структуры спектра люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ определены энергии трех возбужденных уровней локализованного на ионе Ce^{3+} $4f$ электрона.
5. Получено объяснение того, что в измеренных спектрах возбуждения и люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Lu}^{3+}$ на переходах с участием нижних состояний возбужденной конфигурации иона Lu^{3+} отсутствуют бесфононные линии.
6. Идентифицированы полосы в измеренном спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$. Показано, что форма полосы люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ при низких температурах близка к «кондоновской», вычислениями воспроизведена тонкая структура полосы.

Список работ автора по теме диссертации

1. Solovyev, O.V. Electron-phonon interaction in the $4f^{12}5d$ electronic configuration of the Tm^{2+} ion in CaF_2 / O.V. Solovyev // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2009. – Vol. 11. – P. 14–19.

2. Vacuum-ultraviolet 5d-4f luminescence of Gd^{3+} and Lu^{3+} ions in fluoride matrices / M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, V.N. Makhov, B.Z. Malkin, O.V. Solov'yev, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 075111(1-13).
3. Theoretical studies of electron-vibrational $4f^n-4f^{n-1}5d$ spectra in $LiYF_4:RE^{3+}$ crystals / B.Z. Malkin, O.V. Solov'yev, A.Yu. Malishev, S.K. Saikin // *J. Lumin.* – 2007. – Vol. 125. – P. 175–183.
4. Solov'yev, O.V. Modeling of electron-vibrational $4f^n-4f^{n-1}5d$ spectra in $LiYF_4: RE^{3+}$ crystals / O.V. Solov'yev, B.Z. Malkin // *J. Mol. Struct.* – 2007. – Vol. 838. – P. 176–181.
5. Соловьев, О.В. Электронно-колебательные полосы в $4f^n-4f^{n-1}5d$ спектрах / О.В. Соловьев // Сборник статей итоговой научно-образовательной конференции студентов КГУ за 2005 год. – Казань, 2005. – С. 46–48.
6. Соловьев, О.В. Моделирование электронно-колебательных полос спектра $4f^n-4f^{n-1}5d$ в кристалле $LiYF_4:Re^{3+}$ / О.В. Соловьев, Б.З. Малкин // Сборник материалов Итоговой конференции по НИР КГУ за 2006 г. Образование и наука, ч.1. Естественные науки. – Казань, 2007. – С. 6.
7. Электронно-колебательные межконфигурационные спектры поглощения и излучения редкоземельных ионов в кристалле $LiYF_4$ / Б.З. Малкин, О.В. Соловьев, А.Ю. Малышев, С.К. Сайкин // Тезисы докладов международной конференции «Фундаментальные проблемы физики», Казань, 2005. – КГУ, 2005. – С. 31.

Цитируемая литература

- [1] $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the light lanthanides: Experiment and theory / L. van Pieterson, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 045113(1-16).
- [2] Еремин, М.В. $4f^{n-1}5d$ -конфигурации ионов в кристаллах: II Спектр $4f^{14}-4f^{13}5d$ иона Yb^{2+} / М.В. Еремин // *Оптика и спектроскопия.* – 1970. – Т. 29. – С. 100–108.
- [3] Spectroscopy and calculations for $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of lanthanide ions in $LiYF_4$ / M.F. Reid, L. van Pieterson, R.T. Wegh, A. Meijerink // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62, № 22. – P. 14744–14749.
- [4] Перлин, Ю.Е. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов / Ю.Е. Перлин, Б.С. Цукерблат. – Кишинев: Штиинца, 1974. – 368 с.
- [5] Malkin, B.Z. Crystal field and electron-phonon interaction in rare-earth ionic paramagnets / B.Z. Malkin // *Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions* / Eds. A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. – Amsterdam: North-Holland, 1987. – P. 13–49.
- [6] Vacuum-ultraviolet 5d-4f luminescence of Gd^{3+} and Lu^{3+} ions in fluoride matrices / M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, V.N. Makhov, B.Z. Malkin, O.V. Solov'yev, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 075111(1-13).
- [7] $4f^{n-1}5d-4f^n$ emission of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} in $LiYF_4$ and YPO_4 / P.S. Peijzel, P. Vergeer, A. Meijerink, M.F. Reid, L.A. Boatner, G.W. Burdick // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 045116(1-9).
- [8] 4f-4f and 4f-5d excited states and luminescence properties of Tm^{2+} -doped CaF_2 , $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ / J. Grimm, O.S. Wenger, K.W. Kramer, H.U. Gudel // *J. Lumin.* – 2006. – Vol. 126. – P. 590–596.